

УДК 541.64:547.538.141

**ВЯЗКОУПРУГИЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПОЛИСТИРОЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРОМ
БУТАДИЕНА И СТИРОЛА**

**Яновский Ю. Г., Кербер М. Л., Виноградов Г. В.,
Акутинг М. С., Касса А.**

В широком диапазоне частот и температур исследованы вязкоупругие динамические характеристики расплавов смесей ПС и трехблочного дивинилстирольного сополимера типа СВС. Введение добавок СВС в ПС оказывает легирующее действие, оптимум которого достигается при содержании СВС~10 вес.%. Данные динамических исследований и электронной микроскопии свидетельствуют о выделении сополимера в самостоятельную фазу. Обсуждена возможность оценки гетерофазности полимерной композиции на основании сопоставления зависимостей вязкости от скорости сдвига и комплексной динамической вязкости от частоты.

На использовании термодинамически несовместимых сополимеров основан один из методов физической модификации — легирование, который, оказывая определенное влияние на надмолекулярную организацию полимера, способствует изменению характера релаксационных процессов, и, следовательно, реологического поведения системы [1, 2]. Широкое распространение в качестве легирующих добавок получили трехблочные сополимеры. Среди последних важное значение имеют сополимеры бутадиена и стирола типа СВС. Введение добавок, имеющих в цепи наряду с эластичными блоками участки различной длины, аналогичные по строению модифицируемому полимеру, может оказать влияние на свойства композиции.

По своим физико-механическим и вязкоупругим характеристикам смеси гомо- и блок-сополимеров занимают особое место среди несовместимых полимеров, так как их поведение во многом определяется возможностью частичного совмещения гомополимера с одноименным блоком блок-сополимера. Так, например, малые количества СВС, добавленные в ПС, оказывают на последний легирующее действие, улучшая его механические характеристики. С другой стороны, небольшое количество ПС, введенное в сополимер, играет роль наполнителя [3, 4]. Реологическое (в частности, динамическое) поведение таких систем, имеющих важное значение в процессах переработки, изучено чрезвычайно слабо и не систематизировано.

Настоящая работа посвящена описанию вязкоупругого поведения смесей ПС с блок-сополимером СВС в широком диапазоне содержания последнего на основании исследований, выполненных при малоамплитудном сдвиговом периодическом деформировании. Отличительная особенность этого вида испытаний — возможность проведения экспериментов при столь малых величинах деформации, что структура материала при этом не изменяется (адеструктивный метод).

Исследовали промышленный блочный ПС марки Д (ГОСТ 9440-60) с $M=2,5 \cdot 10^5$ и образец бутадиенстирольного термоэластопласта — блок-сополимера СВС марки ДСТ-50¹ с ММ блоков $2 \cdot 10^4 - 4,3 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^4$. Образец СВС имеет узкое ММР, а ПСши-

¹ Образцы получены Я. М. Розеноером и В. Г. Шалгановой в Воронежском филиале ВНИИСК.

рокое. СБС – эффективная легирующая добавка, так как наряду с низкой температурой стекловидения, хорошей прочностью и эластичностью обладает реологическими свойствами, близкими к термопластам.

Смесь исходных объектов при 200° перемешивали на лабораторном экструдере (при трехкратном пропускании) с диаметром шнека 0,02 м при скорости вращения 0,33 об/с.

Исследования проводили на механическом спектрометре ДХП-2 [5] в режиме вынужденных колебаний в диапазоне круговых частот ω от 10^{-3} до 10^3 с $^{-1}$ и широком интервале температур. Рабочий узел прибора представлял собой систему двух коаксиальных цилиндров с рабочим газором от 0,25 до 3 мм и длиной 20 мм. Опреде-

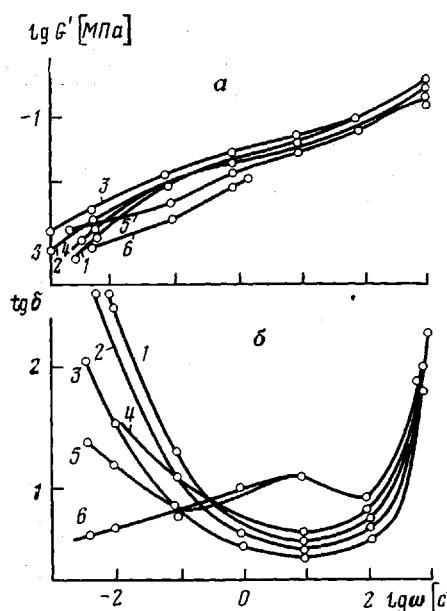


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость динамического модуля упругости G' (а) и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (б) от частоты ω при 190° для ПС (1); ПС, содержащего 3 (2), 10 (3), 20 (4), и 50% ДСТ-50 (5) и ДСТ-50 (6)

Рис. 2. Зависимости G' (1–4) и $\operatorname{tg} \delta$ (1, 4) от содержания с ДСТ-50 при 190° для частот $\lg \omega$ [с $^{-1}$] = -2,4 (1), -1,0 (2), -0,5 (3) и 0 (4)

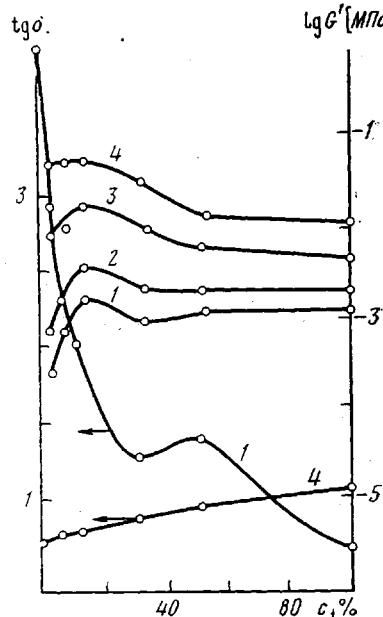


Рис. 2

ляли компоненты комплексного динамического модуля сдвига – модуль упругости G' и модуль потерь G'' , рассчитывали значения тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta = G''/G'$ и абсолютное значение комплексной динамической вязкости

$$|\eta^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}/\omega$$

Результаты измерений вязкоупругих свойств композиции ПС – ДСТ-50 дополняли структурными исследованиями, выполнявшимися на просвечивающем электронном микроскопе ЕМ-301 фирмы «Филлипс». В этом случае образцы для исследования представляли собой отпрессованные пленки, поверхность которых подвергали травлению кислородом в тлеющем электрическом разряде. С подготовленных поверхностей снимали одноступенчатые угольно-платиновые реплики.

На рис. 1 приведены зависимости G' и $\operatorname{tg} \delta$ от ω для исходного образца и композиции ПС – ДСТ-50 с весовым содержанием (с) блок-сополимера от 3 до 50%. В случае ПС (кривая 1) реализованная область частот позволила охватить различные физические состояния материала: текучее – восходящая и ниспадающие ветви кривых $G'(\omega)$ и $\operatorname{tg} \delta(\omega)$ соответственно в области низких частот; высокоэластическое – слабое изменение указанных величин при средних значениях частот; переходное к стеклообразному – возрастающие участки $G'(\omega)$ и $\operatorname{tg} \delta(\omega)$. Для исходного образца ДСТ-50 область текущего состояния достигнута не была – в об-

ласти низких частот зависимости $G'(\omega)$ и $\operatorname{tg} \delta(\omega)$ идут достаточно полого (кривые 6). Для смесей указанных компонентов (кривые 2–5) $G'(\omega)$ и $\operatorname{tg} \delta(\omega)$ занимают промежуточное положение. Следует отметить, что именно в области текучего состояния наиболее сильно проявляются различия в величинах модулей исходных компонентов и их композиций.

Максимум, наблюдаемый на зависимости $\operatorname{tg} \delta(\omega)$ в случае 50%-ного содержания ДСТ-50 (кривая 5), обусловлен совместным проявлением свойств как исходного ПС (кривая 1), так и ДСТ-50 (кривая 6). Можно предположить, что это является косвенным свидетельством присутствия самостоятельной фазы ДСТ-50 в смеси.

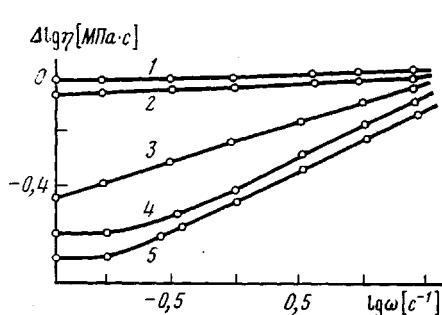


Рис. 3

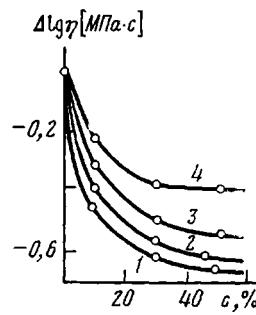


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость величины $\Delta \lg \eta = \lg |\eta^*| - \lg \eta$ от частоты ω при 190° для ПС (1) и ПС, содержащего 3 (2), 10 (3), 20 (4) и 50% ДСТ-50 (5)

Рис. 4. Зависимость величины $\Delta \lg \eta$ от содержания c ДСТ-50 при 190° для частот $\lg \omega [c^{-1}] = -2,4$ (1), $-1,0$ (2), $-0,5$ (3) и 0 (4)

На основании данных, представленных на рис. 1, были построены зависимости $G'(c)$ и $\operatorname{tg} \delta(c)$ при различных частотах эксперимента (рис. 2). Видно, что при низких ω модуль упругости изменяется экстремально: максимум отвечает примерно 10%-ному содержанию ДСТ-50. Это указывает на легирующее действие малых добавок до 10 вес. % термоэластопласта. Согласно данным работы [6], экстремум на зависимости модуля упругости $E(c)$ наблюдали в экспериментах по одноосному растяжению. Следует отметить, что изменение вязкоупругих динамических характеристик композиций при введении различных количеств ДСТ-50 резче всего проявляется при низких частотах, т. е. в области текучего состояния (кривые 1–3). Именно здесь проявляется наибольшая чувствительность реологических характеристик к молекулярным и структурным особенностям полимерной системы [7]. В этих условиях реализуется подвижность крупных надмолекулярных образований с большими временами релаксации, что резко сказывается на всех релаксационных характеристиках полимерной композиции. С увеличением частоты и достижением переходной к высокоэластичному состоянию области отмеченная выше аномалия свойств может совсем не проявляться (кривая 4), поскольку частота воздействия при этом оказывается много меньше времени релаксации надмолекулярных образований и их вклад эксперимент не чувствует.

Как известно из работы [8], для смесей полимеров характер изменения кривых $\operatorname{tg} \delta$ – состав позволяет регистрировать образование отдельных фаз в системе. Из рис. 2 хорошо видно, что при $\lg \omega = -2,4$ на кривой механических потерь, отвечающей 50%-ному содержанию ДСТ-50, наблюдается максимум, который объясняется сильным влиянием на физико-механические свойства композиции фазы ДСТ-50, по-видимому, образовавшей самостоятельный структурный каркас.

Данные динамических исследований интересно было сопоставить с результатами, полученными в условиях непрерывного деформирования на

установившихся режимах течения. Для этого были выбраны зависимости абсолютных значений комплексной динамической вязкости от круговой частоты $|\eta^*| = f(\omega)$ и эффективной сдвиговой вязкости от скорости сдвига $\eta(\dot{\gamma})$. Сопоставление проводили при условии эквивалентности ω и $\dot{\gamma}$ [9]. Кривые $\eta(\dot{\gamma})$ были заимствованы из работы [6]. Сравнение указанных зависимостей показало эквивалентность значений $|\eta^*|$ и η для исходного ПС, их слабое различие для смеси ПС с 33% ДСТ-50 и расхождение значений этих величин для других концентраций ДСТ-50. Необходимо отметить, что для смесей ПС с ДСТ-50 $|\eta^*|$ и η различались особенно сильно при низких значениях частот и скоростей сдвига, т. е. в области текучего состояния. При относительно высоких частотах они практически совпадали. Сказанное хорошо иллюстрируется данными, представленными на рис. 3, где показано изменение величины $\lg |\eta^*| - \lg \eta = \Delta \lg \eta = f(\omega)$ для разного содержания ДСТ-50 в смеси.

На рис. 4 приведены зависимости $\Delta \lg \eta$ в функции концентрации ДСТ-50. Видно, что наибольшее расхождение значений $|\eta^*|$ и η (при частоте $\lg \omega = -2,4$) отмечается в области 50%-ного содержания ДСТ-50. Из литературы хорошо известно, что корреляция величин $|\eta^*|$ и η справедлива для расплавов и растворов полимеров и не проходит для наполненных двухфазных смесей [9]. Данные настоящей работы убедительно подтверждают этот факт и позволяют сделать по крайней мере качественный вывод о связи между структурной неоднородностью полимерной композиции и различием значений эффективной и абсолютного значения комплексной динамической вязкости. По-видимому, возможно существование и количественной закономерности между степенью неоднородности структуры полимерной системы и величиной параметра $\Delta \lg \eta$, которая может быть установлена постановкой модельных опытов на наполненных полимерных системах.

Изложенные выше соображения о двухфазности структуры материалов на основе ПС, модифицированного термоэластопластом ДСТ-50, были подтверждены прямым структурным методом — электронной микроскопией. Из фотографий реплик образцов ПС с различным содержанием термоэластопласта отчетливо видно, что по мере увеличения содержания термоэластопласта на фоне глобулярной структуры матрицы (ПС) наблюдается увеличение числа и размеров образований сферической формы, которые при больших концентрациях ДСТ-50 обладают некоторыми элементами упорядоченности. Уже при содержании 5% ДСТ-50 эти частицы по своим размерам существенно отличались (в десятки раз) от частиц матрицы.

Представлялось весьма важным установить природу этих образований. С этой целью часть образцов была подвергнута контрастированию в пастах брома (время бромирования 2 мин). Приготовленные образцы были исследованы методом сканирующей микроскопии с рентгеновским микронализатором «Edax». Проведенные исследования позволили однозначно установить, что включения сферической формы, наблюдаемые на фоне матрицы ПС, представляют собой частицы термопласта, по двойным связям которого происходило бромирование. Характер распределения частиц термоэластопласта достаточно равномерный, хотя их размеры меняются в довольно широких пределах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соголова Т. И., Акугин М. С., Цванкин Д. Я., Кербер М. Л., Муджири Б. Г., Чердаев А. Ш. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 1, № 11, с. 2505.
2. Свиридовова Е. А., Слонимский Г. Л., Акугин М. С., Кербер М. Л., Лебедева Е. Д. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 12, с. 2745.
3. Акугин М. С., Ткачева В. С., Андрианов Б. В., Варданян М. С., Газин В. А., Файдель Г. И., Зисман Д. О., Завьялова Г. Г. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 1, с. 60.
4. Кулямин В. С., Акугин М. С., Андрианов Б. В. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973, вып. 74, с. 163.
5. Ульянов Л. П., Яновский Ю. Г., Неймарк В. М., Сергеенков С. И. Заводск. лаб. 1973, т. 39, № 11, с. 1402.

6. Древаль В. Е., Касса А., Борисенкова Е. К., Кербер М. Л., Виноградов Г. В., Акутин М. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 156.
7. Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В., Иванова Л. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 105.
8. Нильсен Л. Механические свойства полимеров. М.: Химия, 1978, с. 127.
9. Яновский Ю. Г. В кн.: Теоретическая и инструментальная реология, Минск: Ин-т тепломассообмена, 1970, с. 119.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
7.I.1983

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

VISCOELASTIC DYNAMIC CHARACTERISTICS OF POLYSTYRENE,
MODIFIED WITH BLOCK-COPOLYMERS OF BUTADIENE AND STYRENE

*Яновский Ю. Г., Кербер М. Л., Виноградов Г. В.,
Акутин М. С., Касса А.*

Summary

Viscoelastic dynamic characteristics of the melts of blends of PS with triblock di-vinylstyrene copolymer of the SBS type were investigated in a broad range of frequencies and temperatures. The addition of SBS to PS was causing a distinct alloying effect, whose optimum was attained at the SBS content of 10 weight %. The data of dynamic investigations and of electron microscopy indicated the polymer was isolated into a distinct phase. The possibility to evaluate heterophase structure of a polymeric composition by comparing the dependences of viscosity on the shift rate and of complex dynamic viscosity on the frequency is discussed.